

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-091034

(43)Date of publication of application : 06.04.1999

(51)Int.Cl.

B32B 15/08
B32B 15/08
C25D 11/04
C25D 11/18

(21)Application number : 09-257223

(71)Applicant : MITSUBISHI ALUM CO LTD

(22)Date of filing : 22.09.1997

(72)Inventor : KUME YOSHIO

(54) SURFACE-TREATED ALUMINUM LAMINATE WITH EXCELLENT BARRIER PROPERTIES

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a surface-treated aluminum laminate with excellent barrier properties for suppressing a manufacturing cost by preventing occurrence of feathering with excellent adhesive properties of a resin film without using chromium and preventing loss of flavorfulness of content due to metal component eluted from a film defective part due to processing such as forming.

SOLUTION: The surface-treated aluminum laminate with excellent barrier properties comprises a sulfuric acid anodized film having a thickness of 100 to 15000 Angstrom on at least one side surface of aluminum or aluminum alloy material, and a thermoplastic resin film press-bonded to a surface of the anodized film in such a manner that mean surface roughness Ra of the anodized film is 0.01 to 0.1 μ m.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-91034

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
B 3 2 B 15/08	1 0 4	B 3 2 B 15/08 1 0 4 A
		F
C 2 5 D 11/04	3 0 2	C 2 5 D 11/04 3 0 2
11/18	3 1 2	11/18 3 1 2

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-257223

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月22日

(71) 出願人 000176707

三菱アルミニウム株式会社
東京都港区芝2丁目3番3号

(72) 発明者 久米 淑夫

静岡県裾野市平松85 三菱アルミニウム株
式会社技術開発センター内

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外1名)

(54) 【発明の名称】 バリアー性に優れた表面処理アルミニウム積層板

(57) 【要約】

【課題】 クロムを使用することなく、樹脂フィルムの密着性が優れ、フェーザーリングの発生を防止でき、しかも型付け等の加工によるフィルム欠損部から溶出する金属成分に起因して内容物のフレーバー性が損なわれることを防止でき、製造コストを低く抑えることができるバリアー性に優れた表面処理アルミニウム積層板を提供。

【解決手段】 アルミニウムまたはアルミニウム合金素材の少なくとも片面に膜厚が100～1500オングストロームの硫酸陽極酸化皮膜が設けられ、さらに該陽極酸化皮膜の表面に熱可塑性樹脂フィルムが圧着されており、上記硫酸陽極酸化皮膜の平均表面粗さR_aが、0.01～0.1μmであるバリアー性に優れた表面処理アルミニウム積層板。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウムまたはアルミニウム合金素材の少なくとも片面に硫酸溶液を用いて形成した陽極酸化皮膜が設けられ、さらに該陽極酸化皮膜の表面に熱可塑性樹脂フィルムが圧着されてなり、前記陽極酸化皮膜の膜厚が100～1500オングストロームであることを特徴とするバリアー性に優れた表面処理アルミニウム積層板。

【請求項2】 上記陽極酸化皮膜の平均表面粗さR_aが、0.01～0.1μmであることを特徴とする請求項1記載のバリアー性に優れた表面処理アルミニウム積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、食品を収納するアルミニウム缶、特に清涼飲料、アルコール飲料等の飲料を収納するための2ピース缶の蓋材として好適な表面処理アルミニウム積層板に係わり、クロムを使用することなく、樹脂フィルムの密着性が優れ、しかも型付け等の加工によるフィルム欠損部から溶出する金属成分に起因して内容物のフレーバー性が損なわれることを防止できるうえ、製造コストを低く抑えることができるバリアー性に優れた表面処理アルミニウム積層板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、飲料を収納する2ピース缶用の表面処理アルミニウム材においては、良好な保存性、加工の簡便性、外観の美しさの点で、アルミニウムまたはアルミニウム合金素材の内外両面に樹脂フィルムをラミネートして表面処理アルミニウム積層板とする方式が広く採用されている。また、この種の表面処理アルミニウム積層板においては、樹脂フィルムの密着性、耐食性の向上の目的からアルミニウムまたはアルミ合金素材にリン酸クロメート処理が施されている。

【0003】従来の2ピース缶用の表面処理アルミニウム積層板は、例えば、以下のようにして製造されている。まず、アルミニウムまたはアルミニウム合金素材に前処理を施す。この前処理は、アルミニウム素材の表面に付着した油脂分を除去し、アルミニウム素材表面の不均質な酸化皮膜が除去できるものであればよく、アルカリエッチング等が適当である。ついで、リン酸、クロム酸、及びフッ化物を主成分とする浴液にアルミニウム素材を浸漬するか、もしくはアルミニウム素材の表面に上記浴液を噴霧することにより、アルミニウム素材の表面に薄いゲル状のリン酸クロメートの非晶質皮膜（以下、リン酸クロメート皮膜という。）を形成する。ついで、リン酸クロメート処理した表面処理アルミニウム素材の片面または両面に、樹脂フィルムをラミネートすると、2ピース缶用の表面処理アルミニウム積層板が得られる。ここでの樹脂フィルムのラミネート法としては、

上記表面処理アルミニウム素材を上記樹脂フィルムの溶融温度近くあるいは溶融温度以上に加熱し、この加熱された素材上に樹脂フィルムを供給し、圧着ロール等を使用してアルミニウム素材上に樹脂フィルムを加圧下で融着させる熱融着ラミネーション法が採用されている。このようにして得られた表面処理アルミニウム積層板から2ピース缶を作製するには、上記表面処理アルミニウム積層板からなる蓋材に開缶タブ取り付け用の型付けを施した後、開缶タブを取り付けることにより蓋部を得、一方、上記表面処理アルミニウム積層板からなるボディ材に絞り加工、曲げ加工、張り出し加工、スクリュー加工を施して缶本体を得、ついでこの缶本体の上下に、上記蓋部と、表面処理アルミニウム積層板からなる底部を接合することにより目的とする2ピース缶が得られる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら従来の表面処理アルミニウム積層板を開缶タブを備える2ピース缶の蓋材として使用する場合においては、開缶タブ取り付け用の型付け等を施した際に樹脂フィルムが損傷を受けてフィルム欠損部が生じることがあり、さらにはこの欠損部の下層に位置するリン酸クロメート皮膜自体もダメージを受けて厚さが薄い部分が生じたり、皮膜欠損部が生じる場合があった。このように樹脂フィルムやリン酸クロメート皮膜に欠損部が生じた場合には、これら欠損部から侵入した飲料等がリン酸クロメート皮膜やアルミニウム素材に接触して金属成分が溶出し、飲料のフレーバー性を損なってしまうため、リン酸クロメート皮膜はアルミニウム素材を保護する皮膜としてバリアー性が不充分であった。また、リン酸クロメート処理に使用されるクロムは、環境上好ましくないため、近年の環境問題に対する意識の高まりから将来的に使用できなくなる可能性がある。そこで、リン酸クロメート処理に代えた手段として各種ノンクロム系の処理剤が開発されているが、これらのものはいずれも処理コストが高くなってしまったため、結果として缶の製造コストが高くなってしまい実用的でない。また、上記樹脂フィルムは、蓋材として要求される密着性を十分に満たしていないために、缶を開缶したときに、開缶タブの周辺で樹脂フィルムが剥がれてフェザーリングと呼ばれる羽毛状の剥離が生じ、さらにこの剥離が大幅に生じると樹脂フィルムが延びて切断されなくなり、開缶が困難になるという問題があった。

【0005】本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、クロムを使用することなく、樹脂フィルムの密着性が優れ、フェザーリングの発生を防止でき、しかも型付け等の加工によるフィルム欠損部から溶出する金属成分に起因して内容物のフレーバー性が損なわれることを防止でき、製造コストを低く抑えることができるバリアー性に優れた表面処理アルミニウム積層板を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、クロムを使用せず、樹脂フィルムの密着性が充分で、フィルム欠損部においても下地金属を保護でき、しかも処理コストの低いアルミニウムまたはアルミニウム合金素材の表面処理を究明するために、候補としてペーマイト皮膜、硫酸、シュウ酸、クロム酸溶液を用いて形成した陽極酸化皮膜を挙げ、皮膜のバリアー性を評価したところ、硫酸溶液を用いて形成した陽極酸化皮膜（以下、硫酸陽極酸化皮膜という。）は無色透明皮膜であるので外観品質が良好であり、またリン酸クロメート皮膜よりも堅いので良好な耐久性とバリアー性を示し、一方、ペーマイト皮膜は加工によるフィルム欠損部で該皮膜自体が損傷しバリアー性が不良であり、また、シュウ酸、クロム酸溶液を用いて形成した陽極酸化皮膜は良好なバリアー性を示すものの着色皮膜であるために外観上好ましくないことがわかった。そこで、本発明者は、硫酸陽極酸化皮膜についてさらに好適な条件を検討したところ、硫酸陽極酸化皮膜は無色透明膜であるがゆえに厚膜にすると干渉色が生じるうえ、製造により長い時間を要し低コスト処理に適さなくなってしまう。一方、薄膜にするとアルミニウムまたはアルミニウム合金素材に均一な処理を施すことが困難であり、また、フィルム欠損時のダメージに対する耐久性が低下するためバリアー性が不充分である。従って、硫酸陽極酸化皮膜の適正な膜厚に関して検討した結果、膜厚が100～1500オングストロームで良好なバリアー性が得られ、低コスト処理に適する皮膜が得られることを究明し、本発明を完成したのである。

【0007】また、硫酸陽極酸化皮膜の表面粗さについて検討したところ、平均表面粗さ R_a と硫酸陽極酸化皮膜に形成されるポア（穴）の深さとは相関があり、 R_a が大きくなりすぎ、硫酸陽極酸化皮膜に形成されるポア（穴）が深くなり過ぎても、樹脂フィルムの密着性の増加は期待できない。一方、 R_a が小さくなり過ぎると、樹脂フィルムのポアへの入り込みが浅くなってしまい、アンカー効果を期待できない。従って、硫酸陽極酸化皮膜の適正な平均表面粗さに関して検討した結果、 R_a が0.01～0.1 μm で良好な樹脂フィルム密着性が得られ、フェーザリングの発生を防止できることを究明し、本発明を完成したのである。

【0008】すなわち、請求項1記載の発明は、アルミニウムまたはアルミニウム合金素材の少なくとも片面に硫酸陽極酸化皮膜が設けられ、さらに該陽極酸化皮膜の表面に熱可塑性樹脂フィルムが圧着されてなり、上記陽極酸化皮膜の膜厚が100～1500オングストロームであることを特徴とするバリアー性に優れた表面処理アルミニウム積層板を上記課題の解決手段とした。また、請求項2記載の発明は、上記陽極酸化皮膜の平均表面粗さ R_a が、0.01～0.1 μm であることを特徴とする請求項1記載のバリアー性に優れた表面処理アルミニ

ウム積層板を上記課題の解決手段とした。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明のバリアー性に優れた表面処理アルミニウム積層板の一実施形態について詳しく説明する。本発明の表面処理アルミニウム積層板は、アルミニウムまたはアルミニウム合金素材の少なくとも片面に、硫酸陽極酸化皮膜（硫酸アルマイト皮膜）が形成され、さらに該硫酸陽極酸化皮膜の表面に熱可塑性樹脂フィルムが圧着されてなるものである。本発明で用いられるアルミニウムまたはアルミニウム合金素材としては、主に材料硬度の観点から、Al-Mn系の3000系合金、Al-Mg系の5000系合金が用いられているが、本発明の趣旨からは特に限定されるものではなく、各種圧延板が適用される。また、これらの合金に溶体化処理、時効処理などの種々の調質処理を施したのも用いられる。さらに、これらのアルミニウム合金の表面にクラディングしたクラッド材も使用できる。本発明においてはこれらの合金のなかでも、アルミニウムの2ピース缶の蓋材として使用される5000系のものが好ましい。

【0010】このような素材に対して前処理が施される。この前処理としては特に限定されず、要は素材の表面に付着した油脂分を除去し、素材表面の不均質な酸化皮膜が除去できるものであればよい。例えば、弱アルカリ性の脱脂液による脱脂処理を施したのち、水酸化ナトリウム水溶液でアルカリエッチングをしたのち、硝酸水溶液中でデスマット処理を行う方法や、脱脂処理後に酸洗浄を行う方法などが適宜選択して用いられる。また、脱脂と同時に積極的にエッチングして材料が着色しない程度に表面を粗面化し、アンカー効果を増すことも行われる。ここでのエッチングとしては、水酸化ナトリウム等によるアルカリエッチング、硫酸、フッ化水素酸等による酸エッチング、硝酸等の酸性溶液中での電解によるエッチングが利用できる。

【0011】ついて、この前処理が施された素材を電解質溶液中で電解する陽極酸化処理を施すことにより、素材の表面に硫酸陽極酸化皮膜を形成する。陽極酸化処理は、プレス加工などの加工を施したのものに対して行うこともできるが、未加工の状態のアルミニウムまたはアルミニウム合金に対して連続して行うことが好ましい。多量の素材に対して迅速に酸化処理を行うことが可能となるからである。

【0012】電解液としては、生成する陽極酸化皮膜を溶解しにくく、かつ多孔質の陽極酸化皮膜を生成する電解質である硫酸溶液が用いられる。硫酸溶液の濃度は、10～20vol%が好ましい。硫酸溶液の濃度が10%より低濃度では浴電圧が高くなり陽極酸化皮膜（アルマイト皮膜）ができにくく、ビットも発生し易くなってしまふ為であり、一方、20%を超えてもアルマイト皮膜は形成されるが、電解浴の溶解力が強いので皮膜生成

率が悪いことがあるからである。電解浴の浴温は、好ましくは10℃～30℃、より好ましくは15～20℃の範囲である。浴温が10℃未満では、浴電圧が大きくなり穴数は少なくなるが明度が低下してしまい灰色化してしまうからである。一方、浴温が30℃を超えると、浴の化学溶解力が増加しアルマイト皮膜の生成率が低下するからである。この電解浴中で、アルミニウムまたはアルミニウム合金素材は、連続あるいは断続であっても陽極となるように電源に接続されて電解される。陰極には不溶性の導電材料が用いられる。

【0013】電解電流は、直流電流が用いられ直流電解では直流密度0.5～2A/dm²程度である。電流密度が0.5A/dm²未満では皮膜形成に長時間を要してしまい、アルミニウムまたはアルミニウム合金素材を迅速に連続して電解することができない。一方、2A/dm²を超えると、皮膜やけ等の表面欠損が生じ易くなる。電解時間は、2～30秒程度で目的とする膜厚と電解条件により選択して電解が行われる。硫酸陽極酸化皮膜の膜厚は電解時間により調整される。印加電圧は、電解液の濃度や種類や、電流密度により決まる。硫酸陽極酸化皮膜の表面の穴深さや平均粗さR_aは、電解電圧により調整することができ、例えば、穴深さを増加するには電解電圧を下げて処理される。

【0014】このような陽極酸化処理によって素材の表面に厚さの均一な硫酸陽極酸化皮膜が形成される。硫酸陽極酸化皮膜の膜厚は、100～1500オングストローム、好ましくは200～600オングストローム程度である。膜厚が100オングストローム未満であると、アルミニウムまたはアルミニウム合金素材に均一な処理を施すことが困難であり、また、フィルム欠損時のダメージに対する耐久性が低下するためバリアー性が不十分で、型付け等の加工によりフィルム欠損部が生じた際に、該フィルム欠損部から腐食性のある飲料等が侵入して下地のアルミニウムが腐食されて溶出し、内容物のフレーバー性が損なわれる恐れがある。一方、膜厚が1500オングストロームを超えると、干渉色が生じるため外観品質上好ましくなく、また、製造により長い時間を要し、結果として製造コストが高くなってしまからである。

【0015】このようにして得られた硫酸陽極酸化皮膜の表面には、ポア（穴）が形成されており、表面に凹凸が設けられた状態となっている。このように硫酸陽極酸化皮膜の表面に凹凸が形成されていると、硫酸陽極酸化皮膜の表面に熱可塑性樹脂フィルムが圧着されたとき、これら凹凸部に熱可塑性樹脂フィルムが食い込むことができるので、アンカー効果が高まり、熱可塑性樹脂フィルムの密着性を向上させることができる。硫酸陽極酸化皮膜の表面のポアの深さにより平均表面粗さR_aが異なり、好ましい平均表面粗さR_aとしては0.01～0.1μmの範囲である。硫酸陽極酸化皮膜の平均表面粗さR_a

が0.01未満であると熱可塑性樹脂フィルムがポアに入り込みにくくなってしまい、アンカー効果を期待できず、樹脂フィルムの密着性が低下してしまう。一方、硫酸陽極酸化皮膜の平均表面粗さR_aが0.1μmより大きくなり、ポアが深くなり過ぎても、樹脂フィルムの密着性の増加は得られない。

【0016】本発明で用いられる熱可塑性樹脂フィルムとしては、上記硫酸陽極酸化皮膜の表面に熱融着により圧着できる材料が用いられ、ポリエチレンテレフタレート（PET）、PET/イソフタレート、PET/アジベート、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンナフタレート/テレフタレート等を含有するポリエステルフィルム、あるいはエチレンテレフタレート単位が50モル%以上を占め、グリコール類、ジカルボン酸類と共重合した共重合ポリエステルフィルム、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、イオン架橋オレフィン共重合体（アイオノマー）、エチレン-アクリル酸エステル共重合体等のポリオレフィンフィルム、PETが挙げられる。熱可塑性樹脂フィルムの膜厚は、9～20μm程度とされる。樹脂フィルムの膜厚が20μmを超えると、該フィルムが剥離したり、フェーザリングが生じてしまう。

【0017】硫酸陽極酸化皮膜が形成されたアルミニウムまたはアルミニウム合金素材（以下、表面処理アルミニウム素材という。）に熱可塑性樹脂フィルムを圧着するには、加熱された一対の圧着ロール間に二枚の熱可塑性樹脂フィルムを送り出し、一方、ヒートロールにより表面処理アルミニウム素材を上記熱可塑性樹脂フィルムの溶融温度近くあるいは溶融温度以上に加熱するとともに上記一対の圧着ロール間に送り出された二枚の熱可塑性樹脂フィルム間に供給することにより、熱可塑性樹脂フィルム間に表面処理アルミニウム素材を挟み、加圧下で熱融着させればよい。このようにすると、表面処理アルミニウム素材の両面に熱可塑性樹脂フィルムをラミネートしたバリアー性に優れた表面処理アルミニウム積層板が得られる。ここでの圧着ロールの温度は、保温程度の温度で十分であり、熱可塑性樹脂フィルムとしてPETが用いられた場合の温度は、80℃程度である。また、ヒートロールの温度としては、表面処理アルミニウム素材を熱可塑性樹脂フィルムの溶融温度近くあるいは溶融温度以上に加熱できる温度であればよく、熱可塑性樹脂フィルムとしてPETが用いられた場合の温度は約220～260℃程度である。なお、ヒートロールの温度は、用いるPETの種類によっても異なる。また、ロールによってかけられる線圧は、熱可塑性樹脂フィルムの材質や厚み等により適当に決定される。また、圧着ロールの他に、ヒートプレス等によってもラミネートが可能である。なお、ここでの熱融着ラミネート法は、表

面処理アルミニウム素材の両面の硫酸陽極酸化皮膜の表面にそれぞれ熱可塑性樹脂フィルムを圧着させる場合について説明したが、表面処理アルミニウム素材の片面のみに硫酸陽極酸化皮膜が形成されている場合には、該硫酸陽極酸化皮膜側のみに熱可塑性樹脂フィルムを圧着する。

【0018】本発明の表面処理アルミニウム積層板にあっては、アルミニウムまたはアルミニウム合金素材の少なくとも片面に膜厚が100～1500オングストロームの硫酸陽極酸化皮膜が設けられ、さらに該陽極酸化皮膜の表面に熱可塑性樹脂フィルムが圧着されるものである。万、型付け等の加工により熱可塑性樹脂フィルムに欠損部が生じて該欠損部から腐食性のある飲料等が侵入してきた場合においても、上記硫酸陽極酸化皮膜は皮膜の均一性が十分であり、しかも従来のリン酸クロメート皮膜に比べて堅いためフィルム欠損時のダメージに対する耐久性が優れており、下地のアルミニウムが溶出することがなく、内容物のフレーバー性が損なわれることを防止でき、バリアー性が優れる。また、硫酸陽極酸化皮膜の膜厚を100～1500オングストロームとしたことにより、硫酸陽極酸化皮膜自体が無色透明膜であり、また、上記素材の表面が皮膜による光の干渉により着色することもないので、外観品質も良好であり、また、処理コストがかからないため、製造コストを低く抑えることができる。また、上記硫酸陽極酸化皮膜は表面にボアによる凹凸が形成されているため、これら凹凸が熱可塑性樹脂フィルムとのアンカー効果を高めることができ、熱可塑性樹脂フィルムとの密着性に優れるために、缶タブを備える缶を開缶したときに、開缶タブの周辺で熱可塑性樹脂フィルムが剥がれるフェザリングが発生せず、また、大幅な剥離により熱可塑性樹脂フィルムが延びて切断できなくなることもないので、開缶が容易である。更に、本発明で形成される硫酸陽極酸化皮膜は、Crが含まれないので、環境上においても問題がない。また、本発明において、特に、硫酸陽極酸化皮膜の平均表面粗さ R_a を0.01～0.1 μm の範囲としたものにあっては、硫酸陽極酸化皮膜の表面のボアによる凹凸が熱可塑性樹脂フィルムとのアンカー効果をより向上し、熱可塑性樹脂フィルムとの密着性をより向上できる。

【0019】

【実施例】以下、本発明を、実施例および比較例により、具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

（実施例1）アルミニウム合金としてJIS5183合金を用い、弱エッチング性の脱脂剤で脱脂処理した後、濃度15%の硫酸溶液で、印加電圧15V、電流密度1.5A/dm²、20℃、2秒の電解を施し、アルミニウム合金の表面に厚さ100オングストロームの硫酸陽極酸化皮膜を形成した。電解終了後、合金を水洗し、

70℃で乾燥を施し、表面処理アルミニウム材を得た。ついで、80℃に加熱された一対の圧着ロール間に二枚のPETフィルムを送り出し、一方、260℃に加熱されたヒートロールにより上記表面処理アルミニウム素材を200～230℃に加熱するとともに上記一対の圧着ロール間に送り出された二枚のPETフィルム間に供給することにより、PETフィルム間に表面処理アルミニウム素材を挟み、加圧下で熱融着させることにより、表面処理アルミニウム素材の両面にPETフィルムをラミネートした表面処理アルミニウム積層板を得た。ここで用いたPETフィルムの厚さは、10 μm であった。

【0020】（実施例2）実施例1と同様にしてアルミニウム合金を脱脂処理した後、15%の硫酸溶液で、印加電圧20V、電流密度1.5A/dm²、20℃、4秒の電解を施し、アルミニウム合金素材の表面に厚さ200オングストロームの硫酸陽極酸化皮膜を形成した。電解終了後、実施例1と同様にして表面処理アルミニウム素材の両面にPETフィルムをラミネートした表面処理アルミニウム積層板を得た。

（実施例3）実施例1と同様にしてアルミニウム合金を脱脂処理した後、15%の硫酸溶液で、印加電圧20V、電流密度1.5A/dm²、20℃、10秒の電解を施し、アルミニウム合金素材の表面に厚さ500オングストロームの硫酸陽極酸化皮膜を形成した。電解終了後、実施例1と同様にして表面処理アルミニウム素材の両面にPETフィルムをラミネートした表面処理アルミニウム積層板を得た。

（実施例4）実施例1と同様にしてアルミニウム合金を脱脂処理した後、15%の硫酸溶液で、印加電圧20V、電流密度1.5A/dm²、20℃、18秒の電解を施し、アルミニウム合金素材の表面に厚さ900オングストロームの硫酸陽極酸化皮膜を形成した。電解終了後、実施例1と同様にして表面処理アルミニウム素材の両面にPETフィルムをラミネートした表面処理アルミニウム積層板を得た。

（実施例5）実施例1と同様にしてアルミニウム合金を脱脂処理した後、15%の硫酸溶液で、印加電圧20V、電流密度1.5A/dm²、20℃、20秒の電解を施し、アルミニウム合金素材の表面に厚さ1000オングストロームの硫酸陽極酸化皮膜を形成した。電解終了後、実施例1と同様にして表面処理アルミニウム素材の両面にPETフィルムをラミネートした表面処理アルミニウム積層板を得た。

【0021】（実施例6）実施例1と同様にしてアルミニウム合金を脱脂処理した後、15%の硫酸溶液で、印加電圧15V、電流密度1.2A/dm²、20℃、8秒の電解を施し、アルミニウム合金素材の表面に厚さ310オングストロームで、平均表面粗さ R_a 0.01 μm の硫酸陽極酸化皮膜を形成した。電解終了後、実施例

1と同様にして表面処理アルミニウム素材の両面にPETフィルムをラミネートした表面処理アルミニウム積層板を得た。

(実施例7) 実施例1と同様にしてアルミニウム合金を脱脂処理した後、15%の硫酸溶液で、印加電圧25V、電流密度2A/dm²、20℃、7秒の電解を施し、アルミニウム合金素材の表面に厚さ450オングストロームで、平均表面粗さR_a0.01μmの硫酸陽極酸化皮膜を形成した。電解終了後、実施例1と同様にして表面処理アルミニウム素材の両面にPETフィルムをラミネートした表面処理アルミニウム積層板を得た。

【0022】(実施例8) 実施例1と同様にしてアルミニウム合金を脱脂処理した後、15%の硫酸溶液で、印加電圧15V、電流密度1.2A/dm²、20℃、18秒の電解を施し、アルミニウム合金素材の表面に厚さ710オングストロームで、平均表面粗さR_a0.05μmの硫酸陽極酸化皮膜を形成した。電解終了後、実施例1と同様にして表面処理アルミニウム素材の両面にPETフィルムをラミネートした表面処理アルミニウム積層板を得た。

(実施例9) 実施例1と同様にしてアルミニウム合金を脱脂処理した後、15%の硫酸溶液で、印加電圧25V、電流密度2A/dm²、20℃、13秒の電解を施し、アルミニウム合金素材の表面に厚さ850オングストロームで、平均表面粗さR_a0.05μmの硫酸陽極酸化皮膜を形成した。電解終了後、実施例1と同様にして表面処理アルミニウム素材の両面にPETフィルムをラミネートした表面処理アルミニウム積層板を得た。

【0023】(実施例10) 実施例1と同様にしてアルミニウム合金を脱脂処理した後、15%の硫酸溶液で、印加電圧15V、電流密度1.2A/dm²、20℃、30秒の電解を施し、アルミニウム合金素材の表面に厚さ1210オングストロームで、平均表面粗さR_a0.1μmの硫酸陽極酸化皮膜を形成した。電解終了後、実施例1と同様にして表面処理アルミニウム素材の両面にPETフィルムをラミネートした表面処理アルミニウム積層板を得た。

(実施例11) 実施例1と同様にしてアルミニウム合金を脱脂処理した後、15%の硫酸溶液で、印加電圧25V、電流密度2A/dm²、20℃、20秒の電解を施し、アルミニウム合金素材の表面に厚さ1350オングストロームで、平均表面粗さR_a0.1μmの硫酸陽極酸化皮膜を形成した。電解終了後、実施例1と同様にして表面処理アルミニウム素材の両面にPETフィルムをラミネートした表面処理アルミニウム積層板を得た。

【0024】(比較例1) 実施例1と同様にしてアルミニウム合金を脱脂処理した後、15%の硫酸溶液で、印加電圧20V、電流密度1.5A/dm²、20℃、1秒の電解を施し、アルミニウム合金素材の表面に厚さ90オングストロームの硫酸陽極酸化皮膜を形成した。電

解終了後、実施例1と同様にして表面処理アルミニウム素材の両面にPETフィルムをラミネートした表面処理アルミニウム積層板を得た。

(比較例2) 実施例1と同様にしてアルミニウム合金を脱脂処理した後、15%の硫酸溶液で、印加電圧20V、電流密度1.5A/dm²、20℃、32秒の電解を施し、アルミニウム合金素材の表面に厚さ1600オングストロームの硫酸陽極酸化皮膜を形成した。電解終了後、実施例1と同様にして表面処理アルミニウム素材の両面にPETフィルムをラミネートした表面処理アルミニウム積層板を得た。

(比較例3) 実施例1と同様にしてアルミニウム合金を脱脂処理した後、15%の硫酸溶液で、印加電圧20V、電流密度1.5A/dm²、20℃、36秒の電解を施し、アルミニウム合金素材の表面に厚さ1800オングストロームの硫酸陽極酸化皮膜を形成した。電解終了後、実施例1と同様にして表面処理アルミニウム素材の両面にPETフィルムをラミネートした表面処理アルミニウム積層板を得た。

【0025】(比較例4) 実施例1と同様にしてアルミニウム合金を脱脂処理した後、15%の硫酸溶液で、印加電圧3V、電流密度0.2A/dm²、20℃、14秒の電解を施し、アルミニウム合金素材の表面に厚さ90オングストロームで、平均表面粗さR_a0.005μmの硫酸陽極酸化皮膜を形成した。電解終了後、実施例1と同様にして表面処理アルミニウム素材の両面にPETフィルムをラミネートした表面処理アルミニウム積層板を得た。

(比較例5) 実施例1と同様にしてアルミニウム合金を脱脂処理した後、15%の硫酸溶液で、印加電圧3V、電流密度0.2A/dm²、20℃、240秒の電解を施し、アルミニウム合金素材の表面に厚さ1600オングストロームで、平均表面粗さR_a0.005μmの硫酸陽極酸化皮膜を形成した。電解終了後、実施例1と同様にして表面処理アルミニウム素材の両面にPETフィルムをラミネートした表面処理アルミニウム積層板を得た。

(比較例6) 実施例1と同様にしてアルミニウム合金を脱脂処理した後、15%の硫酸溶液で、印加電圧15V、電流密度1.2A/dm²、20℃、43秒の電解を施し、アルミニウム合金素材の表面に厚さ1710オングストロームで、平均表面粗さR_a0.15μmの硫酸陽極酸化皮膜を形成した。電解終了後、実施例1と同様にして表面処理アルミニウム素材の両面にPETフィルムをラミネートした表面処理アルミニウム積層板を得た。

(比較例7) 実施例1と同様にしてアルミニウム合金を脱脂処理した後、15%の硫酸溶液で、印加電圧25V、電流密度2A/dm²、20℃、28秒の電解を施し、アルミニウム合金素材の表面に厚さ1850オング

ストロームで、平均表面粗さ $R_a 0.15 \mu m$ の硫酸陽極酸化皮膜を形成した。電解終了後、実施例1と同様にして表面処理アルミニウム素材の両面にPETフィルムをラミネートした表面処理アルミニウム積層板を得た。

【0026】(比較例8) 実施例1と同様にしてアルミニウム合金を脱脂処理した後、 $50^\circ C$ 、10%の水酸化ナトリウム水溶液で、2分間エッチング処理し水洗し、室温、10%の硝酸に1分間浸漬しデスマットした後、リン酸クロメート処理剤(商品名アロジン)を溶解した $55^\circ C$ の浴液をアルミニウム合金に3.0~3.5秒間噴霧した後、水洗して $60^\circ C$ で乾燥を施すことにより、 $20 mg/m^2$ の付着量のリン酸クロメート皮膜が形成された表面処理アルミニウム材を得た。表面処理後、実施例1と同様にして表面処理アルミニウム素材の両面にPETフィルムをラミネートした表面処理アルミニウム積層板を得た。

(比較例9) 実施例1と同様にしてアルミニウム合金を脱脂処理した後、3%のシュウ酸溶液で、印加電圧25V、電流密度 $1 A/dm^2$ 、 $28^\circ C$ 、24秒の電解を施し、アルミニウム合金素材の表面に厚さ1000オングストロームで、平均表面粗さ $R_a 0.01 \mu m$ のシュウ酸陽極酸化皮膜を形成した。電解終了後、実施例1と同様にして表面処理アルミニウム素材の両面にPETフィルムをラミネートした表面処理アルミニウム積層板を得た。

(比較例10) 実施例1と同様にしてアルミニウム合金を脱脂処理した後、10%のクロム酸溶液で、印加電圧30V、電流密度 $1 A/dm^2$ 、 $50^\circ C$ 、24秒の電解を施し、アルミニウム合金素材の表面に厚さ1000オングストロームで、平均表面粗さ $R_a 0.01 \mu m$ のクロム酸陽極酸化皮膜を形成した。電解終了後、実施例1

と同様にして表面処理アルミニウム素材の両面にPETフィルムをラミネートした表面処理アルミニウム積層板を得た。

【0027】(実験例) 実施例1~11、比較例1~10で得られた表面処理アルミニウム積層板をそれぞれ缶タブを備える缶蓋に加工して、缶タブを開けた際のPETフィルムの剥離幅の程度を測定することにより密着性を評価した。その結果を下記表1~表2に示す。評価基準は、剥離しなかったものを(◎)、0~0.1mm程度剥離したものを(○)、0.1~0.5mm程度剥離したものを(△)、0.6mm以上剥離したものを(×)とした。また、実施例1~11、比較例1~10で得られた表面処理アルミニウム積層板のPETフィルムにピンホールを形成させて、缶タブを備える缶蓋に加工し、これを底部を備えた飲料缶本体に取り付けてリキュールを入れて14日間保存した後に、開缶して味覚でアルミニウム臭の混入の有無を調べることにより、フレーバー性を評価した。その結果を下記表1~表2に示す。評価基準は、アルミニウム臭が感じられないものを(○)、ややアルミニウム臭がするものを(△)、明らかにアルミニウム臭がするものを(×)とした。また、実施例1~11、比較例1~10で得られた表面処理アルミニウム材の着色の程度を、無処理のアルミニウム材と目視で比較することにより着色性について評価した。その結果を下記表1~表2に示す。評価基準は、無処理のアルミニウム材と差がないもの(着色が感じられないもの)を(○)、やや着色が感じられるものを(△)、明らかに着色が感じられるものを(×)とした。

【0028】

【表1】

	下地表面処理	膜厚 (ナノメートル)	Ra (μm)	バリアー 性	密着 性	着色 性
実施例1	硫酸陽極酸化皮膜	100	—	○	○	○
実施例2	硫酸陽極酸化皮膜	200	—	○	○	○
実施例3	硫酸陽極酸化皮膜	500	—	○	○	○
実施例4	硫酸陽極酸化皮膜	900	—	○	○	○
実施例5	硫酸陽極酸化皮膜	1000	—	○	○	○
実施例6	硫酸陽極酸化皮膜	310	0.01	○	◎	○
実施例7	硫酸陽極酸化皮膜	450	0.01	○	◎	○
実施例8	硫酸陽極酸化皮膜	710	0.05	○	◎	○
実施例9	硫酸陽極酸化皮膜	850	0.05	○	◎	○
実施例10	硫酸陽極酸化皮膜	1210	0.1	○	◎	○
実施例11	硫酸陽極酸化皮膜	1350	0.1	○	◎	○

【0029】

【表2】

	下地表面処理	膜厚 (オングストローム)	Ra (μm)	バリアー 性	密着 性	着色 性
比較例1	硫酸陽極酸化皮膜	90	—	×	×	○
比較例2	硫酸陽極酸化皮膜	1600	—	○	○	×
比較例3	硫酸陽極酸化皮膜	1800	—	○	○	×
比較例4	硫酸陽極酸化皮膜	90	0.005	×	×	○
比較例5	硫酸陽極酸化皮膜	1600	0.005	○	×	×
比較例6	硫酸陽極酸化皮膜	1710	0.15	○	○	×
比較例7	硫酸陽極酸化皮膜	1850	0.15	○	○	×
比較例8	リン酸クロメート 皮膜	Cr換算で 20mg/m ²	—	△	×	○
比較例9	硫酸陽極酸化皮膜	1000	0.01	○	○	×
比較例10	硫酸陽極酸化皮膜	1000	0.01	○	○	×

【0030】

【発明の効果】以上説明したように本発明のバリアー性に優れた表面処理アルミニウム積層板にあっては、アルミニウムまたはアルミニウム合金素材の少なくとも片面に膜厚が100～1500オングストロームの硫酸陽極酸化皮膜が形成され、さらに該陽極酸化皮膜の表面に熱可塑性樹脂フィルムが圧着されてなるものであるので、クロムを使用することなく、熱可塑性樹脂フィルムの密着性が優れ、フェザリングの発生を防止でき、しかも

型付け等の加工によるフィルム欠損部から溶出するアルミニウムに起因して内容物のフレーバー性が損なわれることを防止できうえ、製造コストを低く抑えることができるという利点がある。また、本発明において、特に、上記陽極酸化皮膜の平均表面粗さR_aを0.01～0.1 μm としたものにあっては、硫酸陽極酸化皮膜の表面のポアによる凹凸が熱可塑性樹脂フィルムとのアンカー効果をより向上し、熱可塑性樹脂フィルムとの密着性をより向上できる。